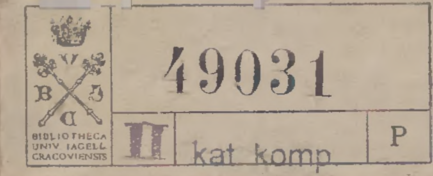


SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEN

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


Biblioteka Jagiellońska
1001070624

Separat-Abdruck aus den „Annalen der Physik und Chemie", 1881. Neue Folge. Bd. XIII.



IV. *Ueber die Anwendung der Photometrie auf das Studium der Diffusionserscheinungen bei den Flüssigkeiten; von Sigmund v. Wroblewski.*

§ 1. Seit der im Jahre 1803 erfolgten Publication des Berthollet'schen Werkes,[1]) in welchem bereits behauptet

1) Berthollet: Essai de statique chimique. Paris 1803. Ich verdanke Hrn. Dr. A. Kossel in Strassburg, auf dieses interessante Werk aufmerksam gemacht worden zu sein. Aus dem IV. Capitel des 1. Theiles: „De la propagation de l'action chimique" geht unzweifelhaft hervor, dass Berthollet für seine Zeit sehr klare Anschauungen über den Vorgang der

wird, dass die Diffusion der Salzlösungen im Wasser nach demselben Gesetze wie die Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern vor sich geht, und dabei der Versuch beschrieben wird, welcher 52 Jahre nachher von Fick zur Bestimmung der Diffusionsconstante des Kochsalzes benutzt wurde, hat man sehr oft versucht, eine exacte Methode zur Ermittelung der Diffusionsconstanten zu finden. Der Misserfolg der bisherigen Bemühungen ergibt sich am besten aus der nachstehenden Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen, im absoluten Maasse ausdrückbaren Zahlen in Bezug auf das Chlornatrium, dessen Diffusionsconstante im Wasser am öftersten gemessen worden ist. Diese Constante soll betragen:

nach Graham [1])	bei	5° C.	88	$\times 10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{sec}$.
„ „	„	9° C.	105	
„ Fick [2])	—	—	116	
„ „	„	15° C.	108	
„ „	„	20° C.	131	
„ Johannisjanz [3])	—	—	53	
„ Schuhmeister [4])	„	10° C.	97	

Diffusion gehabt hat. Der im Text gemeinte Versuch ist in seinem Werke folgenderweise beschrieben: „Lorsque l'eau agit sur un sel pour le dissoudre, la couche qui est contiguë au sel est d'abard dans un état de saturation plus avancé que celle qui lui est superposée, et ainsi de suite, jusqu'à la surface; il n'y a donc qu'une légère différence de saturation entre chaque couche" . . . p. 412. [Vgl. Fick in Pogg. Ann. **94.** 1855 p. 69 u. ff.]. Nachdem Berthollet wiederholentlich die Parallele zwischen den Diffusionsvorgängen und der Wärmeleitung gezogen hat, sagt er zum Schluss in Bezug auf die Diffusion der Salzlösungen: „L'analogie que j'ai indiquée entre les combinaisons du calorique et les autres combinaisons chimiques, vient se réunir ici à celle que nous observons entre la propagation de l'action chimique qui produit les dissolutions et celle de la chaleur qui tend à se mettre en équilibre dans les corps qui diffèrent par la température". p. 428.

1) Nach der Berechnung von Stefan. Wien. Ber. **79.** p. 164. 1879.

2) Der erste von den angeführten drei Werthen ist von Maxwell (Encyclopedia Brit. 9. Aufl. **7.** p. 217; vgl. auch Sir W. Thomson **11.** p. 586), zwei übrige von Stefan (Wien. Ber. **78.** p. 970. 1878) berechnet worden.

3) Johannisjanz, Wied. Ann. **2.** p. 24. 1877.

4) für 10% Lösung Schuhmeister, Wien. Ber. **79.** p. 625. 1879.

Eine noch geringere Uebereinstimmung findet man, wenn man nach den Gesetzen fragt, denen diese Constante unterliegt. Während aus den Versuchen von Graham, Fick und Schuhmeister das Wachsen der Constante mit steigender Temperatur sich ergibt, zeigen die Versuche von Johannisjanz keine solche Abhängigkeit. Während H. F. Weber[1]) aus seinen Versuchen mit Zinksulfat die Schlussfolgerung zieht, dass die Diffusionsconstante mit steigender Concentration sehr langsam abnimmt und dass demzufolge in der Theorie der Diffusion „das Fick'sche Elementargesetz" in derselben Weise corrigirt werden muss, wie in der Theorie der Wärmeleitung das von Fourier aufgestellte Elementargesetz, wo bekanntlich die Wärmeleitungsconstante mit steigender Temperatur abnimmt, zeigen die Versuche von Schuhmeister, dass diese Forderung voreilig ist, da wenigstens bei den Salzen, deren Constante ihrer relativen Grösse wegen leichter und exacter zu ermitteln war, die umgekehrte Abhängigkeit auftritt, d. h. die Constante mit der steigenden Concentration zunimmt. Sollten die von H. F. Weber und Schuhmeister behaupteten Beziehungen neben einander bestehen können, so würden wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, die man in keinen Zusammenhang mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten zu bringen im Stande wäre. Abgesehen von diesen Widersprüchen veranlasste mich die Wichtigkeit, welche in den letzten Jahren die Diffusion als ein Untersuchungsmittel zur Lösung verschiedener auf die Molecularphysik bezüglicher Fragen gewonnen hat[2]), mich nach einer Methode umzusehen, die gestatten würde, nicht nur die Diffusionsvorgänge dort, wo die Endresultate durch einfache Wägungen ermittelt werden können, mit einer bis jetzt nicht erreichten Exactheit zu verfolgen, sondern auch das Gebiet der Erscheinungen der Untersuchung zugänglich zu machen, welches bis jetzt aus dem Mangel an entsprechenden Methoden völlig unangreifbar gewesen ist.

Die Methode ist sehr einfach und vorläufig mit sehr

1) F. Weber, Wied. Ann. **7.** p. 550. 1879.

2) Vgl. v. Wroblewski, Wied. Ann. **8.** p. 29—52. 1879.

primitiven Mitteln, wie sie mir zur Verfügung standen, hergestellt.

In die Mitte einer grossen Glaswanne *a* (Taf. IV Fig. 6), welche in einem Raum von nahezu constanter Temperatur auf einem massiven Pfeiler aufgestellt ist, wird eine Glasschale *b* mit dem Boden nach oben eingesetzt, darauf die Wanne bis zu der Höhe der Schale mit Wasser gefüllt und aus der letzteren die Luft durch geeignete Vorrichtung entfernt. Auf die Schale wird ein schmaler, aber dicker ebener Glasstreifen *c* gelegt, welcher durch Unterschieben von Keilen unter die Füsse der Glaswanne mit Hülfe eines Niveau in horizontale Lage gebracht wird. Auf diesem Glasstreifen werden vier Gylindergefässe *d* von ungefähr gleicher Höhe in genügenden Entfernungen von einander und von den Wänden der Wanne aufgestellt und mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten so weit gefüllt, dass der Meniscus die möglichst grösste Höhe erhält. Man lässt jetzt das Wasser in der Wanne bis etwa einen Millimeter unterhalb des Randes des niedrigsten der Gefässe steigen und überlässt den Apparat zum völligen Ausgleich etwa vorhandener Temperaturunterschiede einer Ruhe von mehreren Stunden. Nach derselben lässt man nur noch durch einen sehr fein ausgezogenen Trichter *e*, dessen Spitze *f* nach oben gekehrt ist, Wasser von derselben Temperatur in die Wanne eintreten, und zwar bis zu einer Höhe von einigen Millimetern oberhalb des Randes der Gefässe. Der Trichter lässt bei etwa 12,5° C. in der Minute 21 ccm Wasser hindurch und bewirkt bei dem Querschnitt der Wanne eine Niveauerhöhung von 0,02 cm in der Minute. Um Strömungen in der Nähe der Oberfläche möglichst gering zu machen, taucht der Trichter in eine enge Glasröhre *g*, welche auf dem Boden der Wanne aufsitzt. Das Gelingen des Versuches ist von der Wahl einer möglichst geringen Wanddicke der Gefässe und von der möglichst grossen Höhe der Menisken abhängig, weil im anderen Falle das aufsteigende Wasser nach Erreichung des Randes der Gefässe, statt sich allmählich über denselben zu schliessen, sich zu einem höheren Niveau erhebt und dann beim plötzlichen Schliessen in das Gefäss eindringen kann. Bei der

Beachtung der genannten Vorsicht aber wird die Flüssigkeit in den Gefässen durch das Abfliessen der Menisken vor dem Eindringen des Wassers vollständig geschützt. Der Augenblick des Schliessens des Wassers über jedem Gefässe wird notirt. Ist das Cylindergefäss von sehr dünnem Glas und die in ihm enthaltene Flüssigkeit gefärbt, so kann man sehen, dass nach dem Abfluss des Meniscus die Flüssigkeit im Gefäss durch eine den Rand verbindende ebene Fläche von der darauf liegenden völlig klaren Wasserschicht scharf abgegrenzt ist.

Man überlässt jetzt den Apparat für die Dauer des Versuches sich selbst.

Will man den Versuch unterbrechen, so wird das Wasser aus der Glaswanne mit Hülfe einer Glasröhre *h* abgelassen, deren sehr eng ausgezogenes Ende *i* durch eine in der Wand der Glasschale *b* ausgefeilte Rinne *k* unter diese Schale eingeführt ist. Die Dimensionen der Röhre sind so gewählt, dass das Niveau des Wassers in der Minute um etwa 0,07 cm sinkt.

Zur Berechnung des Versuches dient dieselbe Formel, welche ich vor einigen Jahren aus der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung entnommen und zur Ermittelung der Gesetze, nach welchen die Gase in absorbirenden Substanzen sich verbreiten, benutzt habe.[1]) Arbeitet man mit Salzlösungen und bedeutet:

V das Volumen des Cylinders;

Ω seinen Querschnitt;

l seine Länge;

C_1 die Concentration der Lösung (d. h. das Gewicht des wasserfreien Salzes in der Volumeneinheit der Flüssigkeit) im Cylinder vor dem Versuch;

C_2 die mittlere Concentration der Lösung im ganzen Cylinder nach dem Versuch;

t die Dauer des Versuches und

D die Diffusionconstante

so ist die während des Versuches ausgetretene Salzmenge gleich:

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. **2**. p. 482. 1877.

(I) $$V(C_1 - C_2) = \frac{2\,\Omega\,C_1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt},$$

woraus:

(II) $$D = \frac{l^2\pi}{4}\left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)^2 \cdot \frac{1}{t}.$$

Die Formel (II) liefert streng richtige Resultate, so lange t eine gewisse Grenze nicht überschreitet.[1])

§. 2. Zur Prüfung der Methode wurde das chemisch reine Chlornatrium gewählt. Es wurden drei Lösungen dargestellt, von denen die erste 0,66487, die zweite 5,8506 und die dritte 17,695 Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthielt. Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 4⁰ und den luftleeren Raum betrug:

für die	1. Lösung	1,00473	bei	9,24⁰ C.	und	1,00392	bei	15,4⁰
„ „	2. „	1,04337	„	8,05⁰ C.	„	1,04165	„	15,4⁰
„ „	3. „	1,1347	„	8,4⁰ C.	„	1,1318	„	15,4⁰

Aus diesen Zahlen wurden Tabellen berechnet, aus welchen das specifische Gewicht der Lösung für jeden Salzgehalt und jede Temperatur gefunden werden konnte.

Die Versuche wurden mit den Cylindern von 2 bis 8 cm im Durchmesser und von 3,45 bis 5,036 cm in der Tiefe ausgeführt, und zwar auf die Weise, dass man entweder alle Gefässe mit derselben Lösung füllte und sah, ob der Querschnitt und die Tiefe der Cylinder von Einfluss auf das Endresultat des Versuches sind, oder dass man Gefässe mit verschiedenen Lösungen füllte und den Versuch mit verschiedenen Concentrationen bei genau derselben Temperatur und denselben sonstigen Bedingungen hatte. Der Salzgehalt der Flüssigkeit in jedem Cylinder am Ende jedes Versuches wurde durch Abdampfen im Platintiegel, Glühen und Wägen ermittelt und das zur Berechnung von C_2 nothwendige specifische Gewicht aus den oben erwähnten Tabellen für den

1) Ueber die Grenze der Gültigkeit dieser Formel, deren sich später Stefan und Schuhmeister bedient haben, vgl. Stefan, Wien. Ber. **77**. p. 388 1878.

gefundenen Salzgehalt und die Endtemperatur des Versuches genommen. Die Temperaturschwankungen betrugen — wenn der Versuch sechs Stunden dauerte — bis 0,3 und bei 24stündiger Dauer bis 0,5° C.

Es ergab sich, dass die Methode empfindlich ist, und dass sie bei passenden Bedingungen einer grossen Präcision fähig ist. Da ich bald im Stande zu sein hoffe, die Versuche nach dieser Methode in grossem Umfang, mit grösseren Mitteln und bei den Bedingungen, die die Erreichung der erwünschten Genauigkeit ermöglichen, auszuführen, so begnüge ich mich hier mit der Angabe der Diffusionsconstante für Kochsalzlösungen nur für eine Temperatur.

Sie beträgt bei 8,5° C. und bei 6,5 stündiger Dauer der Versuche:

bei der 0,66487 % Lösung	0,000 007 68	$\frac{cm^2}{sec.}$
„ „ 5,8506 „ „	0,000 008 08	
„ „ 17,695 „ „	0,000 008 89	

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die von Schuhmeister angegebene Abhängigkeit von der Concentration, deren Gesetz übrigens seine Methode ihm zu ermitteln nicht gestattet hat, in Wirklichkeit vorhanden ist. Der Vergleich seiner Zahlen mit den meinigen ist aber nicht zulässig, da er selbst zugibt, dass die von ihm erhaltenen Zahlen als absolute Werthe unzuverlässig sind. Der Grund davon liegt theilweise darin, dass bei seinen Versuchen die Temperaturschwankungen während eines Versuches von 2 bis 3° betrugen, theilweise aber an den Bestimmungen der Concentrationen. Statt den Salzgehalt am Ende jedes Versuches zu messen, bestimmte Schuhmeister nur das specifische Gewicht der Flüssigkeit und berechnete den Salzgehalt aus den Gerlach'schen Tabellen — ein Verfahren, welches die Diffusionsconstante vollständig unsicher macht, da der Salzgehalt einer Lösung sich viel schneller ändert als das specifische Gewicht, und da demzufolge ein kleiner Fehler in der Bestimmung des specifischen Gewichtes die berechnete Concentration, die in der Gleich. (II) als Quadrat vorkommt, schon merklich entstellt.

Aus den oben angeführten Zahlen ergibt sich, dass die Diffusionsconstante bei der angegebenen Versuchsdauer und innerhalb der angegebenen Concentrationen mit der Abnahme des Salzgehaltes nach dem Gesetze der geraden Linie abnimmt.

Aus diesem Resultate ergeben sich einige interessante Consequenzen:

1) Der numerische Werth der Constante bei derselben Temperatur und derselben Anfangsconcentration hängt von der Dauer des Versuches ab — eine Consequenz, welche Schuhmeister schon vermuthete, die aber seine Methode nicht ergeben hat. Die Versuche von grösserer Dauer müssen geringere Werthe liefern. Versuche mit 24stündiger Dauer haben diese Consequenz bestätigt.

2) Ein stationärer Zustand, bei welchem die Concentrationen in der Flüssigkeit von unten nach oben nach dem Gesetze der geraden Linie abnehmen, ist nicht möglich. Die Methode von Fick, welche diesen Zustand voraussetzt, kann deshalb keine richtigen Resultate liefern und die von ihm gegebene und auf dieser Voraussetzung beruhende Definition der Diffusionsconstante ist nicht mehr haltbar.

Aus dem oben mitgetheilten Gesetze der Abhängigkeit der Diffusionsconstante von dem Salzgehalt und aus der Consequenz 1) ergibt sich, dass bei einer und derselben Temperatur der Werth der Constante zwischen zwei weit von einander liegenden Grenzwerthen variiren kann. Den einen Grenzfall würde der Versuch mit einer vollständig gesättigten Lösung von verschwindend kurzer Dauer ergeben, den zweiten — der Versuch mit einer Lösung, deren Salzgehalt sich der Null nähert. Die Ermittelung des ersten Grenzwerthes ist vorläufig unmöglich, die exacte Kenntniss des zweiten ist — wie ich es am Ende dieser Abhandlung zeigen werde — von sehr grosser Wichtigkeit.

Jetzt kommt die Frage, wo liegt der physikalische Grund und die Nothwendigkeit der hier auseinandergesetzten Abhängigkeit der Diffusionsconstante vom Salzgehalte der

Lösung. Schuhmeister, nachdem er diese Abhängigkeit bemerkt hat, sagt: „Worin dieses ganz verschiedene Verhalten der beiden Arten von Lösungen (d. h. concentrirten und verdünnten) seinen Grund hat, vermag ich nicht zu sagen.“[1] Und da er zu seinen Versuchen nur die Röhren von 1,5 bis 3 qcm Querschnitt benutzt hat, so spricht er von der eventuellen Wirkung der Capillarität. Bei meinen Versuchen betrugen die Querschnitte von 3,1 bis 50,3 qcm, und die Sache hat deshalb mit der Capillarität nichts zu thun.

Der Grund ist sehr einfach. Mischt man ein Volumen Wasser einmal mit einem Volumen concentrirter Salzlösung und das andere mal mit einem Volumen verdünnter Salzlösung, so ist die eintretende Contraction in dem ersten Falle grösser als in dem zweiten. Die Diffusion einer Salzlösung im Wasser wurde bis jetzt ganz einseitig betrachtet. Während Berthollet[2] und nach ihm Fick[3] die Diffusion ausschliesslich der Einwirkung der Kräfte, die zwischen dem Wasser und der Salzlösung thätig sind, zugeschrieben hatten, wurde diese Einwirkung von den neueren Schriftstellern vollständig ausser Acht gelassen. Nach der Analogie der freien Diffusion der Gase schrieb man die Diffusion der Salzlösungen allein einer der Moleculargeschwindigkeit der Gasmolecüle analogen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolecüle zu. Die Versuche zeigen, dass bei der Diffusion einer Salzlösung im Wasser weder die eine noch die andere Hypothese ausschliesslich richtig ist. Der Vorgang wird bedingt sowohl durch die Wirkung der Molecularkräfte, welche die Contraction herbeiführen, wie durch die den Molecülen eigene Moleculargeschwindigkeit. Ist der Cylinder mit concentrirter Lösung gefüllt gewesen, und kommt diese Lösung in Be-

1) Schuhmeister, a. a. O. p. 624.

2) Berthollet, a. a. O. p. 499–429.

3) Fick sagt: „Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschliesslichen Einfluss der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat,“ a. a. O. p. 65.

rührung mit Wasser, so ist der Antheil der Molecularkräfte an dem Ergebniss des Versuches, welches durch den numerischen Werth der Diffusionsconstante ausgedrückt wird, bedeutend grösser als in dem Falle, wenn der Cylinder mit verdünnter Lösung gefüllt gewesen ist. Die Diffusionsconstante muss deshalb in dem ersten Falle grösser ausfallen, als in dem zweiten, was die Versuche auch ergeben. Wir sind deshalb im Stande, den Diffusionsvorgang bei einer Salzlösung nach unserer Willkür anzuordnen. Bei dem Grenzfalle, wo der Versuch mit gesättigter Lösung angestellt wird, ist die Erscheinung von vollständig gemischtem Charakter, und der Werth der Diffusionsconstante hängt zum grössten Theil ab von dem Antheil der Molecularkräfte am Versuche. In dem Grade dagegen, wie der Versuch sich dem zweiten Grenzfalle nähert, wo der Salzgehalt der Lösung verschwindend klein wird, hängt der Werth der Constante immer weniger und weniger von dem Antheil der Molecularkräfte ab, und die Constante beginnt gegen den Werth zu convergiren, welchen sie annehmen würde, wenn die Diffusion eine rein kinematische Erscheinung wäre, wie dies bei den Gasen der Fall ist, wo bekanntlich keine Concentration eintritt.

Die Diffusionsconstante einer Salzlösung verliert deshalb vollständig den Sinn einer Constante, denn sie nimmt in jedem speciellen Falle einen anderen Werth an. Sie wird aber dadurch zu einem sehr wichtigen Untersuchungsmittel, welches uns mit der Zeit nicht nur die Intensität und die Gesetze, nach welchen die Molecularkräfte wirken, zu bestimmen gestatten wird, sondern auch zu den Aufschlüssen über die Art der Molecularbewegung bei den Flüssigkeiten führen wird.

§ 3. Die Diffusionsconstanten der Salzlösungen im Wasser, soweit man sie aus den Versuchen von Graham, Fick, Schuhmeister und F. H. Weber übersehen kann, haben das Gemeinsame, dass sie bei der Temperatur von etwa 10° C. eine Gruppe von Zahlen von derselben Ordnung bilden, die zwischen 0.000 010 und 0,000 002 cm^2/sec liegt. Der kleinste

bekannte Werth — etwa 0,000 002 cm^2/sec — kommt den schwefelsauren Salzen, wie dem schwefelsauren Kupfer und schwefelsauren Zink, zu.

Es war für mich vom grossen Interesse, zu erfahren, welchen Werth die Diffusionsconstante annimmt, wenn der Salzgehalt sich nur wenig von der Null unterscheidet; wenn er so klein ist, dass er weder mit der Wage, noch auf chemischem Wege ermittelt werden kann, mit anderen Worten, wenn die Lösung sich von reinem Wasser so gut wie gar nicht unterscheidet, und wenn der Antheil der Molecularkräfte an dem Ergebniss des Versuches auf ein Minimum gebracht worden ist. Einen solchen Fall kann man leicht herstellen, indem man Wasser mit einem sehr stark färbenden Salz färbt und die Diffusion des gefärbten im reinen Wasser beobachtet. Viel schwieriger ist es hier, die Erscheinungen quantitativ zu verfolgen, da es sich dabei um sehr kleine Grössen handelt. Alle colorimetrischen Methoden erweisen sich hier als unempfindlich.

Ich habe mich deshalb entschlossen, zu versuchen, ob man die Concentrationen auf dem photometrischen Wege nicht hinreichend scharf messen könnte.

Zu diesem Zwecke musste ich zuerst einen Farbstoff aussuchen, welcher hinreichend lichtbeständig wäre — eine Eigenschaft, die wahrscheinlich nur äusserst wenigen Farbstoffen zukommt. Ich verdanke es Hrn. Prof. Rose in Strassburg, mich auf das Nigrosin aufmerksam gemacht zu haben, welches diese Eigenschaft — wie die Versuche ergaben — in hinreichendem Grade besitzt. In sehr geringen Mengen genommen, färbt es das Wasser sehr intensiv schwarzviolett, und der Extinctionscoëfficient der Flüssigkeit für das Natriumlicht behält noch nach einem Monate denselben Werth.[1] Als photometrische Vorrichtung diente mir das Hüfner'sche Spectrophotometer[2]), welches mir auf die liebens-

1) Untersucht man mit dem gleich im Text zu besprechenden Apparate z. B. wässerige Fuchsinlösung, so findet man, dass wenn eine Reihe von Bestimmungen nacheinander gemacht worden ist, bei einer jeden Bestimmung der zu messende Winkel immer kleiner ausfällt.

2) Hüfner, Kolbe's Journ. **16.** p. 290—313. 1877

würdigste Weise vom Hrn. Prof. Schmiedeberg in Strassburg zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich ihm hier meinen besten Dank auszusprechen für angenehme Pflicht halte.

Wenn ich hier nach mehrmonatlichen Messungen nur wenige Resultate, die dabei den Charakter der Orientirungsversuche tragen, mittheilen kann, so liegt dies zum grössten Theil daran, dass die Eigenthümlichkeiten des Photometers es nicht empfindlich genug für die Zwecke der Aufgabe machten. Um die von mir befolgte Gebrauchsweise des Apparates zu rechtfertigen, muss ich in ein Paar Worten das Princip, auf welchem er beruht, berühren. Es ist ein Spectroskop, vor dessen Spalt ein Glasspiegel so angebracht ist, dass die von ihm reflectirten und dann in die eine Hälfte des Spaltes einfallenden parallelen Lichtstrahlen durch diese Reflexion polarisirt sind. Da durch die zweite Hälfte des Spaltes natürliches, von derselben Lichtquelle stammendes Licht hineinfällt, so sieht man im Fernrohr des Spectroskops zwei scharf aneinander grenzende Spectra — das eine erzeugt durch polarisirtes, und das andere durch natürliches Licht. Im Fernrohr zwischen dem Ocular und Objectiv ist ein um seine Axe drehbares Nicol angebracht. Bei der Stellung, bei welcher seine Polarisationsebene mit derjenigen der durch Reflexion polarisirten Strahlen zusammenfällt wird die Intensität der beiden Spectra durch Vorschiebung eines Keiles aus Rauchglas abgeglichen. Ist nun der absorbirende Körper vor dem Spalt in den Weg der nichtpolarisirten Strahlen gestellt, und ist aus beiden Spectren durch eine anstatt des Fadenkreuzes im Fernrohre angebrachte Abblendungsvorrichtung ein Farbenstreifen an der Stelle herausgeschnitten, wo gerade der gewählte Absorptionsstreifen liegt, so wird durch die Drehung des Nicols um einen Winkel φ die Intensität der beiden Hälften des farbigen Streifens gleich gemacht, und der Extinctionscoëfficient ist dann, wie bekannt, dem $\cos^2 \varphi$ proportional.

Da bei der Drehung des Nicols infolge seiner Einsetzung zwischen dem Ocular und Objectiv des Fernrohrs die Farbe des ausgeschnittenen Streifens je nach dem Sinne der Drehung sich änderte (resp. das ganze Spectrum sich

etwas verschob), so musste ich auf den Gebrauch des Spectrums verzichten und als Lichtquelle eine mit Natrium gefärbte Bunsen'sche Flamme nehmen. Die Messungen lassen sich dann ausführen, wenn man nur dafür sorgt, dass die Flamme ruhig brennt, und dass die Lichtintensität nicht unter eine gewisse Grenze sinkt.

Eine viel grössere Schwierigkeit bot der Umstand, dass die Angaben des Photometers mit denjenigen der Wage vollständig auseinander gingen. Bei den Winkeln φ von 75^0 bis 65^0[1]), wo die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges die grösste ist, lieferte der Apparat für verdünntere Lösungen beträchtlich grössere Extinctionscoëfficienten, als dies in dem Fall sein würde, wenn zwischen dem Extinctionscoëfficienten und der Farbstoffmenge eine Proportionalität vorhanden wäre. Es blieb nichts übrig, als den Apparat zwischen den oben angeführten Grenzen von φ zu calibriren. Es versteht sich von selbst, dass die gemachte Calibrirung jedesmal nur für die Flüssigkeit, mit welcher sie ausgeführt wurde, für die gegebene Justirung und die Aufstellung des Apparates, der Lichtquelle und der Linse, die die Lichtstrahlen parallel machte, galt. Die geringste Aenderung in der Aufstellung des Apparates zwang zur neuen Calibrirung.

Die ganze Schwierigkeit, mit welcher die Ausführung der Versuche verbunden ist, wird noch mehr hervortreten, wenn man berücksichtigt, dass ein Fehler von einem Zehntel Grad in der Bestimmung vom Winkel φ (bei $\varphi = 75{,}5^0$) die Diffusionsconstante schon etwa um 7 Proc. entstellt, und dass in manchen Fällen der Werth des Winkels φ bis auf $0{,}2^0$ unsicher war.

Zum Färben wurde aus dem gleich zu erklärenden Grunde das Wasser aus der Strassburger Wasserleitung genommen. Nachdem es sorgfältig ausgekocht und durchfiltrirt war, betrug sein specifisches Gewicht bei 14.7^0 C. (bezogen auf Wasser von 4^0 und luftleeren Raum) 0,99934. (Das specifische Gewicht des destillirten Wassers bei derselben

1) Null der Scala entspricht dem Maximum der Helligkeit.

Temperatur beträgt bekanntlich 0,999 195). Dieses Wasser wurde soweit mit Nigrosin gefärbt, dass man das Nicol um 77,7° drehen musste, wenn die Dicke der absorbirenden Schicht 1 cm betrug. Der Extinctionscoëfficient der Flüssigkeit für das Natriumlicht (Linie D) war also 1,3431. Eine Aenderung im specifischen Gewichte des Wassers, die durch dieses Färben entstehen musste, konnte ich mit den Mitteln, die mir zur Verfügung standen, nicht nachweisen. Daraus ergibt sich, wie gering die zum Färben genommene Menge des Farbstoffs war. Der Farbstoffinhalt dieser Flüssigkeit, welchen ich der Kürze wegen „Normallösung" nennen will, wurde gleich Eins gesetzt. Die Calibrirung ergab, dass der bei den verdünnteren Lösungen gefundene Farbstoffgehalt nach folgender Formel corrigirt werden musste:

$$n = 0{,}093 - 0{,}474\, m + 0{,}381\, m^2,$$

wo n die Correction ist und m die optisch gefundene Farbstoffmenge. Die Formel gilt nur für Werthe von $m = 1$ bis $m = 0{,}7$ und die Correction ist mit Ausnahme des Falles $m = 1$ (wo sie $= 0$ ist) für alle Werthe von m negativ.

Nimmt man zum Färben destillirtes Wasser, so gelingt der Diffusionsversuch sehr selten, da beim Schliessen des Wassers über dem Cylindergefäss die letztgenannte Flüssigkeit in das Innere des Gefässes sehr oft hineindringt. Ist aber im Cylinder das gefärbte Wasserleitungswasser und ausserhalb von ihm destillirtes Wasser, so genügt schon der oben angeführte Unterschied im specifischen Gewichte vollständig, um den Versuch zu sichern. Bereits vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass eine Dichtigkeitsänderung an der Oberfläche des Wassers, die 0,02, ja sogar 0,01 Proc. beträgt, den Gleichgewichtszustand im Innern des Wassers sofort vollständig stört.[1]) Hier sehen wir umgekehrt, dass ein Ueberschuss am specifischen Gewichte im Betrage von

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. **2.** p. 500. 1877, und **7.** p. 13. 1879, wo die Versuche mit dem um 50 Proc. verminderten Sättigungscoëfficienten mitgetheilt sind.

etwa 0,015 Proc. ausreicht, um diesen Gleichgewichtszustand gegen eine ziemlich starke Störung zu schützen.

Es war aber noch eine Schwierigkeit zu beseitigen. Ist nämlich der Diffusionsversuch zu Ende, und lässt man das Wasser aus der Glaswanne *a* (Fig. 6 Taf. IV) noch so vorsichtig ab, so treten beim Sinken des Niveau sehr geringe, aber deutlich sichtbare Spuren des gefärbten Wassers aus dem Cylinder heraus, wie dies auf der Fig. 7 Taf. IV auf eine, der Deutlichkeit wegen, etwas übertriebene Weise dargestellt ist. Es wurden verschiedene Formen für die Ausflussvorrichtung hergestellt und durchprobirt. Es ergab sich, dass bei der auf der Fig. 6 Taf. IV dargestellten Form der Fehler auf sein Minimum gebracht wird, und wenn die Dimensionen passend gewählt worden sind, vollständig verschwindet. Ich will bemerken, dass der Einfluss dieses Fehlers auf das Endresultat des Versuches der Art ist, dass der Werth der Constante etwas grösser erscheint, als es in Wirklichkeit ist. Zu den Versuchen mit gefärbtem Wasser wurde jedesmal nur ein Cylinder genommen, welcher auf die Mitte der Glasschale *b* (Fig. 6 Taf. IV) gestellt wurde.

Mögen die nachstehenden Zahlen blos als Orientirungszahlen betrachtet werden, welche nur die Grössenordnung feststellen sollen, zu welcher die Constante eines Salzes im Wasser gehört, wenn die Concentration der Null sich nähert. Die Versuche waren bei den Temperaturen von etwa 10° angestellt. Die Constante D wurde nach der Formel berechnet:

$$\text{(III)} \qquad D = \frac{l^2 \pi}{4} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + n \right) \right]^2 \cdot \frac{1}{t},$$

wo bedeuten:

$\varepsilon_1 = -2 \log \cos \varphi_1$ den Extinctionscoëfficienten der Normallösung (die Dicke der absorbirenden Schicht war immer 1 cm).

$\varepsilon_2 = -2 \log \cos \varphi_2$ den mittleren Extinctionscoëfficienten der Flüssigkeit im ganzen Cylinder nach dem Versuch.

[φ_1 und φ_2 sind die Winkel, um welche das Nicol gedreht werden musste für die Normallösung und für die Flüssigkeit nach dem Versuch.]

$n = 0{,}093 - 0{,}474 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 0{,}381 \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^2$ die Correction.

l die Tiefe des Cylinders in cm.

t die Dauer des Versuches in Stunden und Minuten.

φ_1	φ_2	t	l	$10^8 D$	
77,7°	75,741	45h 22m	3,5	81	$\frac{cm^2}{sec}$
"	75,881	40 15	3,5	80	
"	76,046	40 13	3,45	66	
"	75,109	69 14	3,5	88	
"	75,075	69 20	3,45	88	
"	74,35	134 55	3,45	68	
"	75,407	118 21	5	86	

Die hier als Beispiel angeführten Werthe von D kamen am öftersten vor. Bei wenigen Versuchen ging der Werth der Constante bis auf 0,000 000 4 herunter.

Aus diesen Zahlen erlaube ich mir nur die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die Constante D in diesem Falle um eine Stelle kleiner ist, als die kleinste bis jetzt bekannte Constante eines Salzes.

Ich hoffe, sobald mir eine vollkommenere photometrische Vorrichtung zur Verfügung steht, exactere Zahlen erhalten zu können.

Die in diesem Aufsatze beschriebene Untersuchungsmethode, deren Anwendbarkeit, ich möchte sagen, unbeschränkt ist, und die einer grossen Präcision fähig ist, drängt zur Erledigung einer Reihe neuer Probleme. Ich erlaube mir, hier nur zwei, die ich nächstens zu erledigen hoffe, anzuführen.

Zuerst müssen für verschiedene Salze diejenigen Werthe ermittelt werden, gegen welche die Diffusionsconstante der Salzlösung im Wasser convergirt, wenn der Salzinhalt der Lösung sich der Null nähert. Erst wenn diese Werthe, und zwar nicht für eine, sondern für verschiedene Temperaturen ermittelt worden sind, wird man sagen können, auf welche Weise die Diffusionsconstante von der Natur des Salzes ab-

hängt. Die Versuche mit Salzlösungen, welche bei stärkeren Concentrationen die quantitativen Bestimmungen mit der Wage, und bei den verdünnteren auf dem optischen Wege gestatten, werden von besonderem Interesse da sein, wo es sich um die Bestimmung des Antheils der Molecularkräfte an dem Ergebnisse des Versuches handeln wird.

Zweitens muss nachgesehen werden, ob man mit verschiedenen Farbstoffen Wasser färbend, nicht im Stande sein wird, eine Constante zu ermitteln, die ich hier einem analogen, bereits von J. Clerk Maxwell betrachteten Falle entsprechend, die Diffusionsconstante einer Flüssigkeit in sich selbst nennen will. Denken wir uns einen in zwei Theile durch eine verschiebbare Wand getheilten, mit demselben Gas gefüllten Raum, in dessen beiden Hälften derselbe Druck und dieselbe Temperatur herrschen mögen. Wird die Wand entfernt, so beginnt infolge der den Molecülen eigenen Moleculargeschwindigkeit die Diffusion des Gases aus der einen Hälfte des Raumes in die zweite und umgekehrt. Die dabei auftretende Diffusionsconstante nennt Maxwell die Diffusionsconstante eines Gases in sich selbst (Coëfficient of diffusion of the gas into itself). Sie kann nicht gemessen werden, da man die Molecüle eines Gases nicht markiren kann. Sie lässt sich aber aus dem kinematisch gemessenen Reibungscoëfficienten [1]) des betreffenden Gases berechnen. Dazu braucht man diesen Coëfficienten nur mit einem Zahlenfactor zu multipliciren, welcher nach Maxwell 1,5435 betragen soll.

Bei der Diffusion der Salzlösungen diffundirt gegen das reine Wasser nicht das Salz, sondern die Salzlösung. Je verdünntere Lösung man nimmt, desto mehr nähert man sich dem Zustande, wo das reine Wasser gegen das reine Wasser diffundirt. Inwieweit ich bei meinen Versuchen mit Nigrosin diesem Zustande mich genähert habe, darüber fehlt mir vorläufig jeder Anhaltspunkt. Ich bezweifle aber nicht, dass dies der einzige Weg zur Ermittelung dieser Constante

1) d. h. wenn die Dimension des Coëfficienten $\frac{(\text{Länge})^2}{\text{Zeit}}$ ist.

ist, die auf ähnliche Weise für jede Flüssigkeit bestimmt, von eminenter Bedeutung für noch aufzubauende kinetische Theorie der Flüssigkeiten sein wird. Man hat nur an die Dienste zu denken, welche Maxwell die von Loschmidt ermittelten Diffusionsconstanten für freie Diffusion der Gase geleistet haben. [1])

London, Mai 1881.

---

1) Man sehe den Aufsatz von Maxwell „On Loschmidt's Experiments on diffusion in Relation to the kinetic Theory of gases" in Nature vom 14. Aug. 1873, p. 298 – 300, wo zum ersten mal aus der Diffusionsconstante die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet worden ist.



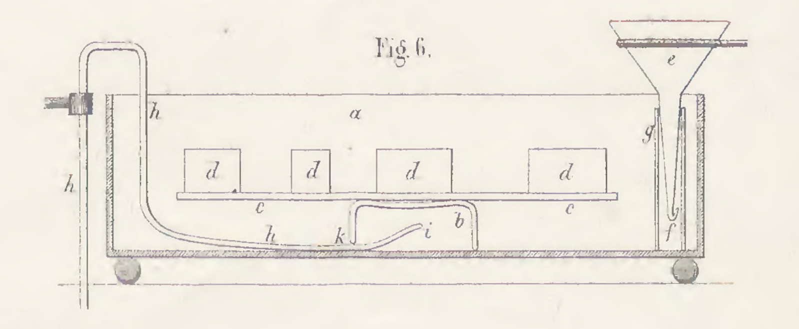


Fig. 6.

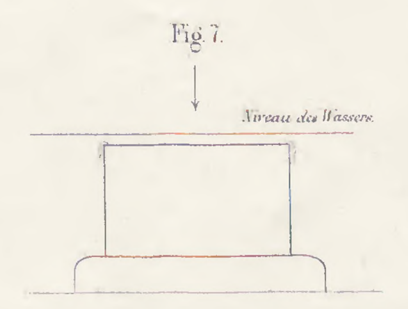


Fig. 7.



Druck von Metzger & Witti[illegible]